

Ф. Л. Капустин, М. А. Афанасьева, Н. А. Митюшов, С. В. Беднягин  
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина»,  
г. Екатеринбург  
e-mail: m.a.afanayeva@mail.ru

## ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СВОЙСТВА ПРОДУКТА ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА

Представлены результаты исследований состава и свойств продукта переработки фосфогипса ОАО «СУМЗ», полученного после извлечения редкоземельных металлов. Анализ особенностей структуры и состава показал, что он может использоваться для производства цемента, гипсовых вяжущих и изделий из них.

*Ключевые слова:* фосфогипс, состав, переработка, свойства, применение.

The results of studies of the composition and properties of the processed product phosphogypsum obtained by extracting rare earth metals are presented. Analysis of features of the structure and composition showed that it can be used for the production of cement, gypsum binders and products from them.

*Keywords:* phosphogypsum, composition, processing, properties, application.

Основным сырьем для производства гипсовых материалов и изделий являются природные гипсовый камень и ангидрит, а также гипсодержащие отходы ряда производств (фосфогипс, фторангидрит, титаногипс, борогипс и др.). В мировой практике потребляется природного гипса более 110 млн т в год.

В отвале ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (ОАО «СУМЗ») складировано около 20 млн т фосфогипса (ФГ) – отхода производства фосфорной кислоты. При этом на 1 т основного продукта приходится 4–5 т шлама ФГ с влажностью 15–40 %. ФГ загрязняет окружающую природную среду и не используется в экономике Свердловской области. Производственные испытания показали, что он может быть использован в производстве гипсовых вяжущих, цемента в сельском хозяйстве для мелиорации почв.

Основным компонентом ФГ является двуводный сульфат кальция. Кроме того, ФГ содержит значительное количество растворимых и малорастворимых в воде примесей, которые могут существенно влиять на качество гипсового вяжущего и строительных изделий. Так, с ростом в ФГ количества фосфатов и фторидов температура дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до

полуводного сульфата кальция снижается от 140 до 110 °С. Повышенное содержание фосфорной кислоты и фосфатов замедляют гидратацию, схватывание, твердение гипсовых вяжущих и цементов, понижают прочность искусственного камня [1]. Замедляют твердение гипсовых вяжущих также редкоземельные металлы (РЗМ), например стронций и церий, содержащиеся в ФГ в количестве до 0,5 %.

Агрегатное состояние, состав и свойства ФГ существенно отличаются от природного гипсового сырья, что осложняет его промышленную переработку в строительную продукцию. Высокая влажность и содержание нежелательных примесей требуют дополнительных технологических операций – сушку и нейтрализацию ФГ. Для получения ФГ с составом и свойствами, аналогичными природному гипсу, разложение фосфорного сырья рекомендуется проводить по способам, предложенным компаниями Nissan Chemical (Япония) и Central-Prayon (Франция), что позволяет перерабатывать его в строительные материалы по экономически выгодным и технически эффективным технологиям [2].

Другим возможным способом кондиционирования ФГ является технология извлечения РЗМ выщелачиванием, обеспечивающая получение в качестве попутного продукта двухводного сульфата кальция, «очищенного» от водорастворимых фосфор- и фторсодержащих веществ и редкоземельных соединений. Такая технология извлечения РЗМ из ФГ, нейтрализации пульпы известью и ее обезвоживания разработана в УрФУ. Ее внедрение в рамках комплексной переработки ФГ возможно на ОАО «СУМЗ». Химический состав ФГ после такой переработки близок природному гипсовому камню, что расширяет направления и упрощает технологии его утилизации в строительные материалы.

После извлечения РЗМ продукт переработки ФГ представляет собой рыхлую комковидную массу со средней влажностью 31,0 %, которая имеет светло-серый цвет, в сухом – белый и следующий зерновой состав, в процентах: более 40 мм – 8,4; 20–40 мм – 16,8; 10–20 мм – 17,5; менее 10 мм – 57,4. Максимальный размер куска 100 мм. Истинная плотность ФГ – 2,26 г/см<sup>3</sup>, насыпная плотность в сухом состоянии – 630 кг/м<sup>3</sup>. Удельная поверхность сухого порошка ФГ составляет 321 м<sup>2</sup>/кг, гранулометрический состав порошка, в процентах: 0,082–0,125 мм – 4,21; 0,060–0,082 – 20,40; 0,040–0,060 – 26,81; 0,019–0,040 – 14,90; 0,010–0,019 – 11,37; 0,004–0,010 – 13,29; 0,001–0,004 – 7,56; менее 0,001 – 1,46; pH водной вытяжки – 5,95.

Продукт переработки ФГ имеет следующий химический состав, в процентах: 20,73  $\Delta m_{\text{прк}}$ ; 0,87 SiO<sub>2</sub>; 0,93 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,20 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 31,00 CaO; 0,034 MgO; 44,27 SO<sub>3</sub>; 0,10 K<sub>2</sub>O; 0,42 Na<sub>2</sub>O; 0,45 P<sub>2</sub>O<sub>5общ</sub>; 0,016 P<sub>2</sub>O<sub>5раст</sub>; 0,009 PbO; 0,003 CuO; 0,001 ZnO; 0,983 прочие. ФГ содержит незначительное количество растворимых фосфатов, в нем отсутствуют фториды, что благоприятно скажется на последующей его переработке в гипсовые вяжущие и цементы.

Рентгенограмма продукта переработки ФГ показала линии дифракционных максимумов только двухводного гипса. Дифференциально-термический анализ (ДТА) показал, что процесс дегидратации ФГ начинается при температуре 125 °С и завершается при 273 °С, он имеет ярко выраженный двойной эндотермический эффект дегидратации двухводного гипса (рис. 1). Первый эндоэффект с максимумом при 180,8 °С характеризует образование полуводного гипса, второй – с максимумом при 205,6 °С связан с образованием растворимого ангидрита. Экзотермический эффект при 444 °С обусловлен полиморфным переходом растворимого ангидрита в нерастворимый.

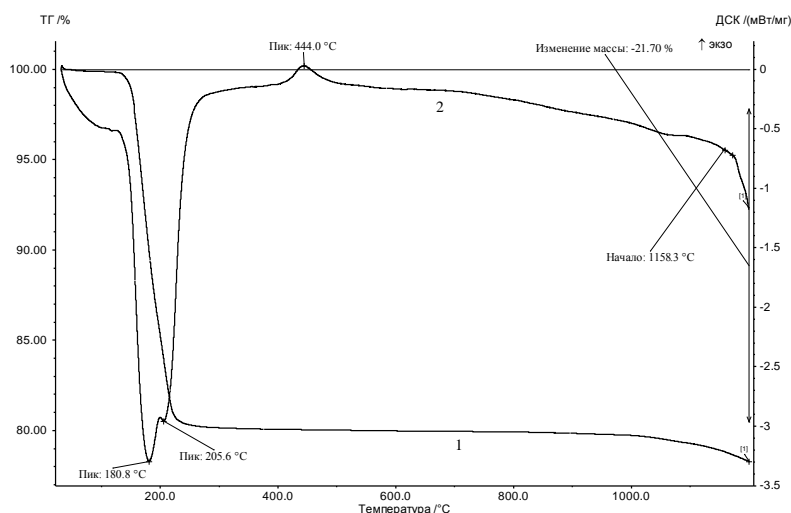
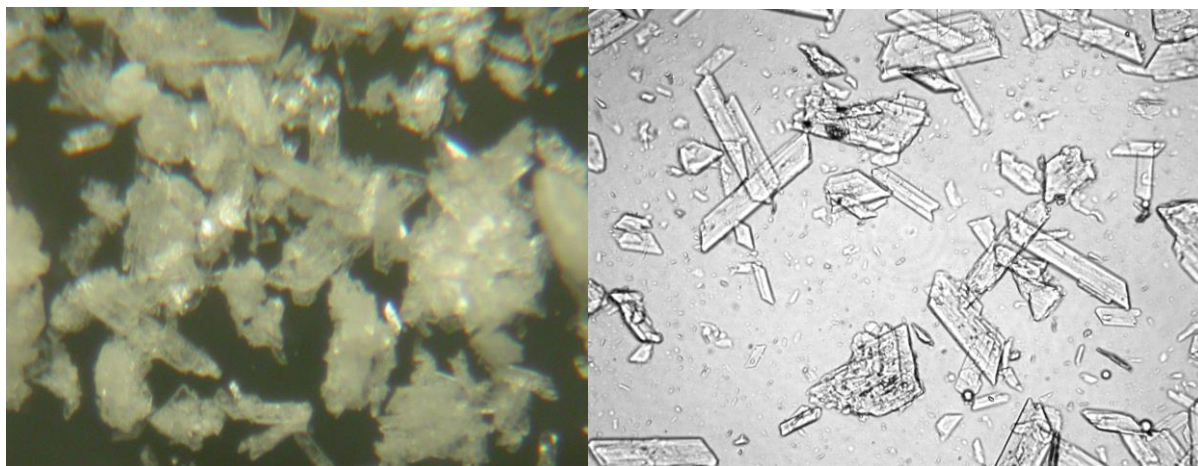


Рис. 1. Результаты ДТА продукта переработки ФГ

По величине потери массы, определенной ДТА, рассчитано содержание двухводного гипса в ФГ, которое составило 94,6 % (на сухое вещество). По данному показателю ФГ соответствует 1 сорту гипсового сырья (ГОСТ 4013-82).

Кристаллооптическое исследование продукта переработки ФГ позволило выявить, что он состоит на 98–99 об.% из кристаллов двухводного гипса, имеющих призматическую и таблитчатую форму с четкими кристаллографическими очертаниями (рис. 2). Кристаллы слабо связаны между собой, разрушение их агрегатов идет по точкам соприкосновения зерен гипса и сопровождается при промывке лишь частичным раскалыванием самих кристаллов. Их ограничение полностью отвечает принадлежности гипса к планаксиальному виду симметрии моноклинной сингонии.



*a*

*б*

Рис. 2. Структура продукта переработки ФГ под бинокулярным микроскопом (*a*) и под микроскопом проходящего света (*б*)

Размер кристаллов двуводного гипса варьирует преимущественно от  $20 \times 6$  до  $350 \times 110$  мкм с преобладанием частиц длиной 40–60 мкм и толщиной 15–20 мкм. Отсюда можно заключить, что скорости роста двуводного гипса при наработке в реакторе ФГ различаются по кристаллографическим направлениям в 5–6 раз. Кристаллы дигидрата сульфата кальция обладают нормальными для него показателями светопреломления:  $n_g = 1,520$ ,  $n_p = 1,529$ .

Таким образом, анализ состава и особенностей структуры показывает, что продукт переработки ФГ может быть использован в качестве сырья для производства цемента (в качестве минерализатора, регулятора схватывания), гипсовых вяжущих и изделий из них, строительных изделий (блоков и кирпичей) и др.

### Список литературы

1. *Симоновская Р. Э.* Исследования в области химии и технологии воздушных вяжущих материалов, полученных из фосфогипса / Р. Э. Симоновская // Сб. научн. тр. НИИФ. М.: Госхимиздат, 1958. Вып. 160. С. 224–236.
2. *Мещеряков Ю. Г.* Промышленная переработка фосфогипса / Ю. Г. Мещеряков, С. В. Федоров. СПб: Изд-во «Стройиздат-СПб», 2007. 104 с.